

тарных ячеек, построены зависимости от состава. С помощью метода полнопрофильного анализа Ритвельда уточнена структура твердых растворов, рассчитаны координаты атомов, расстояния металл-кислород, построена картина структуры. Путем сравнения рентгеновской и пикнометрической плотности показан механизм внедрения меди в структуру твердого раствора - на место ванадия.

Исследована электропроводность полученных образцов как функция температуры и состава в интервале температур 200-700⁰С двухконтактным методом на переменном токе (частота 1кГц). Получены гистерезисные кривые нагрев-охлаждение. На температурных зависимостях – $\lg(\sigma T) \cdot 10^3/T$ для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ с минимальным содержанием введенной примеси-меди ($x=0.05$) наблюдается переход в области температур 470-400⁰С. Как и для многих других аналогичных составов, он соответствует полиморфному превращению $\gamma \rightarrow \beta$ ванадата висмута, при охлаждении заторможенному по кинетическим причинам. Наблюдаемый переход в области 340-390⁰С соответствует полиморфному превращению $\alpha \rightarrow \beta$ ванадата висмута. Для остальных составов при температурах 520-440⁰С для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ наблюдаются характерные переходы от прямолинейного высокотемпературного к прямолинейному низкотемпературному участку. Этот перегиб соответствует полиморфному превращению $\gamma \rightarrow \beta$ ванадата висмута. Показано, что наибольшей проводимостью обладает состав с $x=0.15$. Обсужден ход зависимости проводимости от состава.

ЖЕЛЕЗОЗАМЕЩЕННЫЙ ВАНАДАТ ВИСМУТА: СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Шафигина Р.Р., Блинова А.Л., Емельянова Ю.В.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

В качестве альтернативы известным кислородпроводящим твердым электролитам на основе стабилизированных оксидов циркония или церия в настоящее время исследуется семейство с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-8}$, получившее в научной литературе общее название BIMEVOX. Они обладают достаточно высокой кислородной проводимостью, и являются многообещающими материалами для газоразрядных мембран, кислородных сенсоров и топливных элементов.

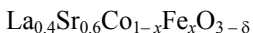
В данной работе исследованы структурные и электрофизические характеристики твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$, где $x=0.05-0.70$. Образцы получали при ступенчатом повышении температур от 500 до 800⁰С ($\Delta T=50^0\text{C}$) с изотермическими выдержками в течение 5-20 часов по стан-

дартной керамической технологии. С помощью метода РФА и нейтронографии установлены структурные характеристики и границы области существования твердых растворов. Показано, что структура образцов с $x=0.05$; 0.10 отвечает α -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, а с $x = 0.20 - 0.70$ – γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. С помощью метода полнопрофильного анализа Ритвелда уточнена структура α - и γ -модификаций твердых растворов, рассчитаны координаты атомов, расстояния металл-кислород, построены картины структур. По результатам сравнения рентгеновской и пикнометрической плотностей сделан вывод, что железо в кристаллической решетке внедряется на место ванадия.

Электропроводность полученных образцов исследовали как функцию температуры и парциального давления кислорода в интервале температур $800\text{--}200^\circ\text{C}$ и давлений кислорода $\lg P_{\text{O}_2}$ от -0.68 до -4 в режимах охлаждения и нагревания – охлаждения. Кроме того, смонтирована установка для импедансных измерений на базе импедансметра Elins Z-350M и с ее помощью проведены исследования годографов импеданса образцов серии BIFEVOX. Показано, что наибольшей проводимостью обладает состав с $x \leq 0.30$. На температурных зависимостях проводимости, снятых в режиме нагревания-охлаждения наблюдаются гистерезисные явления для образцов с малыми концентрациями допанта, а при $x=0.2\text{--}0.7$ – аррениусовские зависимости, характерные для γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Температура и характер фазового перехода $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ подтверждены с помощью метода ДТА.

Показано, что при 700°C твердые растворы имеют кислородно-ионную проводимость, доля которой падает с понижением температуры и увеличением парциального давления кислорода. Доля электронной составляющей достаточно резко увеличивается при давлениях кислорода ниже $\lg P_{\text{O}_2}=2.0$.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА ПЕРОВСКИЛОПОДОБНЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМ



Ананьев М.В., Черепанов В.А.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Данная работа посвящена исследованию кристаллической структуры ряда сложнооксидных систем $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ со структурой перовскита с использованием методов рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов. Исследования дефектной структуры двух составов $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ проводили методом термogravиметрического анализа.